

На правах рукописи



Петров Антон Владимирович

**ТЕРМОДИНАМИКА СМЕШЕНИЯ МАГНИТОПОЛНЕННЫХ
ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ:
ВЛИЯНИЕ МЕЖФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА МАГНИТНЫЕ И
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

02.00.04 – физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2013

Работа выполнена на кафедре высокомолекулярных соединений Института естественных наук Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель	доктор физико-математических наук, профессор Сафронов Александр Петрович
Официальные оппоненты:	Остроушко Александр Александрович, доктор химических наук, старший научный сотрудник, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», заведующий отделом химического материаловедения НИИ Физики и прикладной математики Медведев Анатолий Иванович, кандидат физико-математических наук, доцент, ФГБУН Институт электрофизики УрО РАН, старший научный сотрудник лаборатории импульсных процессов
Ведущая организация	ФГБУН Институт механики сплошных сред УрО РАН, г. Пермь

Защита состоится 1 июля 2013 года в 14-00 часов
на заседании диссертационного совета Д 212.285.23
на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620000, Екатеринбург, пр.
Ленина, 51, зал диссертационных советов, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО «Уральский
федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Автореферат разослан 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент



Неудачина Л.К.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Одним из актуальных направлений развития современных полимерных технологий является создание магнитополимерных композитов, в которых дисперсные частицы магнитного материала равномерно распределены в полимерной матрице. Полимерные композиты на основе магнитотвердых частиц могут быть использованы для производства гибких композиционных постоянных магнитов, в акустических системах, реле, бесконтактных датчиках, медицинских приборах, периферийных устройствах компьютеров. Магнитонаполненные полимерные композиты, содержащие магнитомягкие частицы, широко применяются в производстве магнитных адгезивов и красок, магнитных экранов для абсорбции электромагнитного излучения различной частоты и покрытий для защиты приборов и датчиков, чувствительных к электромагнитному излучению.

Улучшение магнитных свойств как магнитотвердых, так и магнитомягких полимерных композитов достигается повышением доли магнитного порошка в композиции и применением порошков, обладающих лучшими магнитными характеристиками. Однако увеличение степени наполнения неизбежно приводит к ухудшению механических свойств композиции. В этой связи особое значение приобретают исследования межфазного взаимодействия полимера и магнитного наполнителя, которое обеспечивает механические свойства магнитных полимерных композитов. Кроме того, взаимодействие на межфазной границе может сказываться и на магнитных свойствах композитов. Оценка энергетики этого взаимодействия – сложная экспериментальная и теоретическая задача, требующая учета фазового и релаксационного состояния полимерной матрицы. Данная оценка необходима для комплексного понимания процессов, происходящих в композите на границе раздела фаз, что позволит создать магнитополимерные композиты, обладающие оптимальными эксплуатационными свойствами. Поэтому исследование межфазного взаимодействия в магнитонаполненных полимерных композитах и установление его связи со свойствами этих материалов является актуальной проблемой современной науки и технологии полимерных композиционных материалов.

Работа выполнена в соответствии с основными направлениями научных исследований кафедры высокомолекулярных соединений Института естественных наук Уральского федерального университета при поддержке грантов РФФИ (грант 08-02-99079-р-офи, грант 10-02-96015-урал-а, грант 12-03-31417-мол_а), CRDF (грант №PG07-005-02), гранта Федерального агентства по образованию (грант АБЦП 2.1.1/1535), ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009 –2013 гг. (проект № НК-43П(4)), хозяйственного договора №320 от 21.09.2010 г.

между НИИ Физики и прикладной математики УрГУ и ОАО «Уральский завод резиновых технических изделий», конкурса на проведение научных исследований аспирантами, молодыми учеными и кандидатами наук УрФУ 2011, 2012 г.

Целью данной работы являлось исследование термодинамики межфазного взаимодействия в полимерных магнитонаполненных композитах; установление взаимосвязи между межфазным взаимодействием в композите и его магнитными и механическими свойствами.

В рамках поставленной цели решались следующие **задачи**:

- изучение межфазного взаимодействия в полимерных композитах на основе промышленных каучуков и акрилатных полимеров, наполненных магнитотвердыми микрочастицами Nd-Fe-B и магнитомягкими микро- и наночастицами Fe, наночастицами Ni с углеродной оболочкой (Ni_C); установление влияния природы полимера, дисперсности частиц наполнителя на величину адгезионного взаимодействия;
- исследование механических свойств и магнитных характеристик композитов на основе промышленных каучуков, наполненных микрочастицами Fe, сплава Nd-Fe-B и наночастицами Fe, Ni_C, и установление их связи с величиной межфазного взаимодействия;
- установление взаимосвязи между величиной адсорбции макромолекул на поверхности наночастиц никеля и адгезионным взаимодействием в композитах на основе акрилатных полимеров;
- исследование влияния внешнего магнитного поля в процессе получения композита на межфазное взаимодействие;
- изучение влияния модификации поверхности магнитных наночастиц на межфазное взаимодействие, механические и магнитные свойства композитов на основе высокоэластичной матрицы изопренового каучука и стеклообразной матрицы полистирола.

Научная новизна работы состоит в следующем:

Впервые проведены термодинамические измерения межфазного взаимодействия в полимерных композитах на основе изопренового каучука, полихлоропрена, сополимера акрилонитрила и бутадиена с содержанием акрилонитрильных групп 18 масс. %, полидиметилметилвинилсилоксана, полистирола, полибутилметакрилата, полиметакриловой кислоты и сополимеров бутилметакрилата с метакриловой кислотой с содержанием последней 1 и 5 масс. %, наполненных магнитотвердыми микрочастицами Nd-Fe-B и магнитомягкими микро- и наночастицами Fe, наночастицами Ni_C, а также наночастицами Fe, модифицированными путем помещения наночастиц с активной поверхностью в гексан, толуол, хлороформ, раствор олеиновой кислоты в гексане, растворы изопренового каучука и полистирола в толуоле.

Впервые определены адгезионный и структурный вклады в энтальпию межфазного взаимодействия в магнитонаполненных полимерных композитах на основе промышленных каучуков и акрилатных полимеров. Установлено, что независимо от релаксационного состояния полимера величина предельной энтальпии адгезии полимера к поверхности наночастиц Ni_C прямо пропорциональна квадрату дипольного момента звена полимера, то есть адгезионное взаимодействие в таких композитах определяется Ван-дер-Ваальсовыми силами индукционного типа. Установлено, что в отличие от диеновых каучуков, адгезионное взаимодействие в композитах на основе кремнийорганического каучука носит эндотермический характер, что говорит об отсутствии адгезии данного каучука к поверхности наполнителя. Показано, что увеличение доли карбоксильных групп в ряду акрилатных полимеров ведет к росту значений параметров, характеризующих структурный вклад в энтальпию смешения, что проявляется в увеличении доли пустот в граничных слоях в композите и в утолщении граничных слоев вследствие уменьшения кинетической гибкости полимерной матрицы.

Установлена взаимосвязь между величиной энтальпии межфазного взаимодействия в композитах на основе промышленных каучуков и величинами модуля упругости и относительного удлинения при разрыве.

Впервые получена корреляционная зависимость, показывающая, что улучшение адгезионного взаимодействия в композитах на основе диеновых каучуков, наполненных магнитотвердыми микрочастицами сплава Nd-Fe-B , ведёт к снижению значений коэрцитивной силы композитов.

Показано, что усиление адгезионного взаимодействия между акрилатным полимером и углеродной поверхностью наночастиц Ni_C сопровождается увеличением адсорбции макромолекул и их агрегатов на поверхности данного сорбента.

Установлено, что получение композитов на основе акрилатных полимеров и наночастиц Ni_C в постоянном магнитном поле позволяет улучшить межфазное взаимодействие в композите при содержании наполнителя в последнем от 40 до 90 масс. %.

Разработан способ модификации активной поверхности наночастиц Fe в процессе получения методом электрического взрыва проволоки (ЭВП) путем помещения наночастиц с активной поверхностью в жидкую модифицирующую среду. Показано, что модификация наночастиц Fe способствует усилению межфазного взаимодействия в композите, в результате чего композиты на основе модифицированных наночастиц Fe обладают улучшенными механическими свойствами.

Практическое значение работы. Исследование межфазного взаимодействия, механических и магнитных свойств магнитонаполненных композитов на основе эластичной матрицы позволило создать высоконаполненные магнитотвердые и магнитомягкие композиты,

обладающие высокими магнитными характеристиками и оптимальными механическими свойствами. На основе полученных высоконаполненных эластичных композитов совместно с кафедрой магнетизма и магнитных наноматериалов УрФУ был получен эластичный двухслойный листовой материал, состоящий из слоя магнитомягкого и слоя магнитотвердого композита. Лист данного эластичного полимерного материала при многополюсном намагничивании и толщине $1,5 \div 2$ мм имеет силу отрыва от примагничиваемой поверхности $0,3 \div 0,4$ кг/см². Полученный эластичный магнитный материал может быть использован для крепления резиновой защиты барабанов шаровых мельниц горно-обогатительных комплексов, для изготовления магнитных аппликаторов, используемых в медицине для магнитотерапии, а также в других отраслях промышленности и техники.

Апробация работы. Основные результаты работы были доложены и обсуждены на 4, 5, 7-й Санкт-петербургских конференциях молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2008, 2009, 2011 г.), 18, 19, 20, 21, 22-й Всероссийских молодежных научных конференциях «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2008-2012 гг.), XVI Региональных Каргинских чтениях (Тверь, 2009 г.), Всероссийском конкурсе научно-исследовательских работ студентов в области нанотехнологий и наноматериалов (Москва, 2010 г.), XVII Зимней школе по механике сплошных сред (Пермь, 2011 г.), Молодежной конференции «Международный год химии» (Казань, 2011 г.), Международной научно-практической конференции «Современные проблемы и пути их решения в науке, транспорте, производстве и образовании'2011» (Одесса, 2011 г.), Международной конференции «Исследование материалов с использованием методов термического анализа, калориметрии и сорбции газа» (Санкт-Петербург, 2012 г.), Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев-2012» (Санкт-Петербург, 2012 г.), Всероссийской конференции с международным участием «Современные проблемы химической науки и образования» (Чебоксары, 2012 г.), I Всероссийской Интернет-конференции «Грани науки 2012» (Казань, 2012 г.), 14 Международном симпозиуме «Материалы, методы и технологии» (Солнечный берег, Болгария, 2012 г.), Всероссийской конференции «Актуальные проблемы физики полимеров и биополимеров» (Москва, 2012 г.).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 22 работы, в том числе 3 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, 5 – в сборниках трудов, 14 тезисов докладов Всероссийских и международных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы, включающего 148

библиографических ссылок. Работа изложена на 169 листах машинописного текста, содержит 65 рисунков и 11 таблиц.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы её цели и задачи, отмечены новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе описаны факторы, влияющие на свойства полимерных композитов, и методы оценки межфазного взаимодействия. Проведен анализ литературных данных о зависимости механических, магнитных и диэлектрических свойств магнитомягких и магнитотвердых полимерных композитов от степени наполнения, природы полимера, размера, формы и природы магнитных частиц наполнителя, способа получения композита. Отмечено, что число исследований, посвященных изучению взаимодействия между полимерной матрицей и частицами наполнителя крайне мало даже для немагнитных наполнителей, а для магнитополимерных композитов данные о межфазном взаимодействии отсутствуют.

Во второй главе диссертации описаны объекты и методы исследования. В качестве полимерной матрицы для магнитонаполненных полимерных композитов были использованы полихлоропрен (ПХП), полидиметилметилвинилсилоксан (СКТВ), изопреновый (СКИ) и нитрильный каучуки (СКН-18), полистирол (ПС), полибутилметакрилат (ПБМА), полиметакриловая кислота (ПМАК), сополимеры бутилметакрилата с метакриловой кислотой, с содержанием последней 1 и 5 масс. % (БМК-1 и БМК-5 соответственно). Молекулярная масса полимеров была определена методами вискозиметрии (вискозиметр ВПЖ-2) и динамического рассеяния света (Brookhaven ZetaPlus). Температура стеклования была определена методом термомеханического анализа (NETZSCH TMA 202). Наполнителями служили промышленные образцы наноструктурированного порошка марки MQP-B фирмы MAGNEQUENCH Int., полученного методом сверхбыстрой закалки сплава Nd-Fe-B (средний размер по РЭМ $\langle d \rangle = 5$ мкм, $S_{уд} = 0,16$ м²/г, неправильные многогранники) и микродисперсного порошка железа (микроFe) (средний размер по РЭМ $\langle d \rangle = 3,8$ мкм, $S_{уд} = 0,2$ м²/г, частицы сферической формы), полученного методом термического разложения Fe(CO)₅. Нанопорошки Fe (средний размер по РЭМ $\langle d \rangle = 80$ нм, $S_{уд} = 9,35$ м²/г, частицы сферической формы) и Ni (средний размер по ПЭМ $\langle d \rangle = 62$ нм, $S_{уд} = 10,8$ м²/г, частицы сферической формы) для выполнения работы были синтезированы методом электрического взрыва проволоки [1] в лаборатории импульсных процессов института электрофизики УрО РАН. Наночастицы Fe имели оксидную оболочку толщиной 1-3 нм (наноFe), а наночастицы Ni – углеродную оболочку толщиной 4-6 нм (наноNi_C). Порошки были охарактеризованы методами рентгено-фазового анализа (Bruker D8 DiSCOVER), просвечивающей (JEOL JEM2100) и растровой электронной

микроскопии (LEO982), термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (NETZSCH STA409), низкотемпературной сорбцией паров азота (Micromeritics TriStar 3020).

Магнитные свойства наполнителей и композитов исследовали методом вибрационной магнитометрии (BM-115). Межфазное взаимодействие в магнитополимерных композитах исследовали методом изотермической микрокалориметрии (ДАК 1-1). Механические характеристики композитов изучали методом механического анализа (РМИ-5). Адсорбцию акрилатных полимеров на поверхности наночастиц Ni_C исследовали методом рефрактометрии (ATAGO DR-A1).

В третьей главе изучено межфазное взаимодействие в эластичных магнитополимерных композитах на основе диеновых каучуков (ПХП, СКИ, СКН-18) и силиконового каучука (СКТВ), наполненных магнитотвердыми микрочастицами Nd-Fe-B и магнитомягкими частицами: микроFe, наноFe и нано Ni_C . Установлена взаимосвязь механических и магнитных свойств эластичных магнитных композитов с интенсивностью межфазного взаимодействия в них.

Энтальпия межфазного взаимодействия в магнитополимерном композите была рассчитана с помощью термохимического цикла, представленного на рис. 1, по следующему уравнению:

$$\Delta H_m = \omega_1 \Delta H_1 + \omega_2 \Delta H_2 - \Delta H_3 + \Delta H_4,$$

где ΔH_m – энтальпия смешения композита (энтальпия межфазного взаимодействия), Дж/г; ΔH_1 , ΔH_3 – энтальпии растворения полимера и композита, Дж/г; ΔH_2 – энтальпия смачивания поверхности частиц наполнителя, Дж/г; ΔH_4 – энтальпия смешения раствора полимера с суспензией частиц наполнителя, Дж/г; ω_1 и ω_2 – массовая доля полимера и наполнителя, соответственно.



Рис. 1 Термохимический цикл для расчета энтальпии смешения магнитополимерных композиций.

На рис. 2 приведены концентрационные зависимости энтальпии смешения композитов на основе эластичной матрицы, наполненной микрочастицами Nd-Fe-B и микро- и наночастицами Fe. Диеновые каучуки СКИ, ПХП, СКН-18 характеризуются отрицательными значениями энтальпии смешения во всей области составов для всех исследованных наполнителей. Это отвечает хорошей адгезии матрицы к частицам наполнителя. Энтальпия межфазного взаимодействия для диеновых каучуков по абсолютной величине достигает 2,5 Дж/г в минимуме кривых.

Исключение составляет система СКТВ/Nd-Fe-B, для которой получены положительные значения энтальпии смешения во всей области составов, не превышающие по величине 0,7 Дж/г, что указывает на практически полное отсутствие адгезии между силиконовым каучуком и частицами наполнителя.

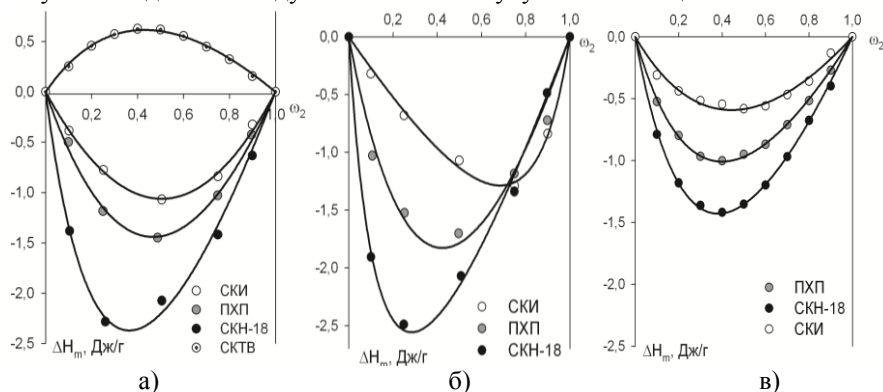


Рис. 2 Концентрационная зависимость энтальпии смешения при 298 К для эластичных композитов, наполненных а) Nd-Fe-B, б) nanoFe, в) микроFe. Точки – экспериментальные данные, линии – результат интерполяции уравнением (1).

Влияние размера частиц наполнителя на энтальпию смешения композитов проявляется в композитах, наполненных нано- и микрочастицами Fe. Как видно из рисунков 2б и 2в, увеличение дисперсности частиц железа приводит к увеличению энтальпии смешения композитов в 1,5-2,5 раза.

Межфазное взаимодействие в композитах на основе эластичной матрицы обусловлено только адгезионным взаимодействием между компонентами композита, которое описывается следующим уравнением [2]:

$$\Delta H_m = \Delta H_{\text{адг}}^{\infty} \frac{K(1-\omega_2)\omega_2 S_{\text{уд}}}{K(1-\omega_2) + S_{\text{уд}}\omega_2} \quad (1),$$

где $\Delta H_{\text{адг}}^{\infty}$ – энтальпия адгезии в насыщенном адгезионном слое (предельная энтальпия адгезии), а K – константа адсорбции. Полученные концентрационные зависимости энтальпии смешения были интерполированы уравнением (1). Рассчитанные значения энтальпии адгезии в насыщенном адгезионном слое для эластичных композитов, наполненных микрочастицами Nd-Fe-B, микро- и наночастицами Fe, наночастицами Ni_3C , приведены в таблице 1. Как видно из таблицы 1, для всех магнитных наполнителей наблюдается одна и та же зависимость: абсолютное значение $\Delta H_{\text{адг}}^{\infty}$ возрастает в ряду $\text{SKI} < \text{PXP} < \text{SKH-18}$. В этом же ряду возрастает полярность полимерной матрицы, которая может быть охарактеризована дипольным моментом звена полимерной цепи $\mu(\text{звена})$, что свидетельствует о

существенном вкладе в энергию межфазного взаимодействия электростатических сил притяжения дипольных групп полярного полимера к поверхности частиц.

Таблица 1.

Значения энтальпии адгезии в насыщенном адгезионном слое $\Delta H_{\text{адг}}^{\infty}$

Параметр	Полимер	наноFe	микроFe	наноNi _C	Nd-Fe-B	μ (звена), Д
$\Delta H_{\text{адг}}^{\infty}$, Дж/м ²	СКИ	-0,30	-15,04	-0,12	-26,02	0,2
	ПХП	-1,09	-31,50	-0,32	-44,13	0,85
	СКН-18	-3,38	-49,00	-3,12	-111,60	2,7

Из таблицы 1 видно, что значения $\Delta H_{\text{адг}}^{\infty}$ для микрокомпозитов на один-два порядка больше аналогичной величины для нанокомпозитов. Вероятнее всего, это обусловлено двумя факторами: 1) ферромагнитные наночастицы склонны к сильной агрегации, в результате чего поверхность наполнителя используется не полностью и эффективное значение площади поверхности агрегатов меньше, чем площадь поверхности образующих их частиц. 2) Даже для индивидуальных частиц поверхность вряд ли может быть использована полностью, поскольку размер частицы сопоставим с размером макромолекулы. В силу ограниченной кинетической гибкости макромолекула, адсорбируясь на поверхности наночастицы, занимает только часть адсорбционных центров. При этом она создает стерические затруднения для подхода других макромолекул, которые могли бы адсорбироваться на оставшейся части адсорбционных центров.

Исследование концентрационных зависимостей модуля упругости E и относительного удлинения при разрыве ϵ_r эластичных композитов, наполненных микрочастицами Nd-Fe-B, микро- и наночастицами Fe, наночастицами Ni_C, показало, что данные зависимости характеризуются общими чертами. В случае диеновых каучуков СКИ, ПХП, СКН-18 увеличение содержания наполнителя в полимерной матрице ведет к росту значений E и снижению величины ϵ_r . Наибольшими значениями E и ϵ_r обладают композиты на основе СКИ, а наименьшими – композиты на основе СКН-18. Вероятно, это связано с кинетической гибкостью макромолекул, которая убывает в ряду СКИ>ПХП>СКН-18. Композиты на основе силиконовой матрицы СКТВ характеризуются малыми значениями модуля упругости и удлинения при разрыве.

На рис. 3 приведены зависимости коэффициентов усиления E/E_0 и удлинения ϵ_r/ϵ_{0r} от энтальпии межфазного взаимодействия для композитов, наполненных микрочастицами Nd-Fe-B (E_0 и ϵ_{0r} – значения модуля упругости и относительного удлинения при разрыве полимерной матрицы). Для остальных наполнителей зависимости имели аналогичный вид. Как видно из рис. 3, уменьшение отрицательных значений $\Delta H_m/\omega_1$, соответствующее ухудшению межфазного взаимодействия, приводит к резкому снижению

коэффициента усиления полимерной матрицы и росту значений коэффициента удлинения. Тенденция падения значений E/E_0 и увеличения значений $\varepsilon_p/\varepsilon_{0p}$ является общей для диеновых каучуков СКИ, ПХП, СКН-18 и свидетельствует о деградации граничного слоя полимера при ухудшении межфазного взаимодействия с частицами наполнителя. При значениях $\Delta H_m/\omega_1$, близких к нулю, а также при положительных значениях $\Delta H_m/\omega_1$, соответствующих плохому межфазному взаимодействию, как в случае композитов на основе СКТВ, граничные слои практически не образуются, в результате чего коэффициент усиления E/E_0 композитов на основе силиконовой матрицы близок к единице. Монотонный рост коэффициента удлинения в области положительных значений $\Delta H_m/\omega_1$ обусловлен увеличением доли слабых контактов полимер/наполнитель, чья энергия меньше энергии контактов полимер/полимер, в результате чего макромолекулы вблизи поверхности наполнителя обладают большей подвижностью, чем в объеме полимера и способны к большему удлинению до разрыва.

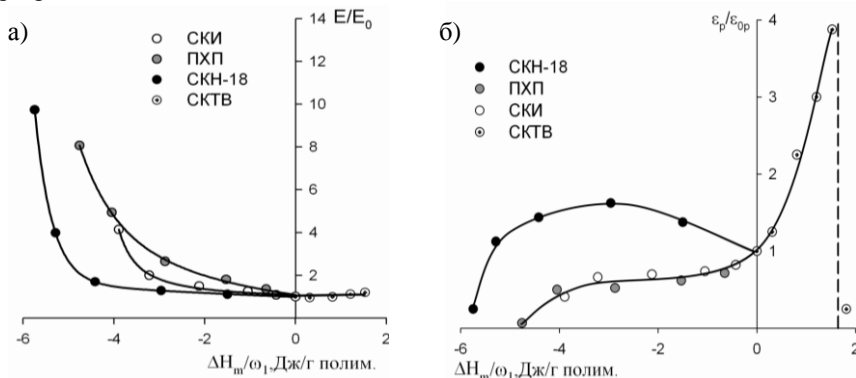


Рис. 3 Зависимость коэффициентов усиления E/E_0 (а) и удлинения $\varepsilon_p/\varepsilon_{0p}$ (б) от энтальпии межфазного взаимодействия, рассчитанной на грамм полимера, для композитов, наполненных микрочастицами Nd-Fe-B.

Исследование магнитных свойств эластомерных композитов показало, что остаточная магнитная индукция магнитополимерных композитов B_r не зависит от природы полимерной матрицы, определяется только природой магнитного материала и линейно увеличивается с ростом объемной доли магнитного наполнителя в композите. Наибольшими значениями B_r обладают композиты на основе магнитотвердых микрочастиц Nd-Fe-B. Остаточная магнитная индукция композитов, наполненных магнитомягкими микрочастицами железа и наночастицами Fe, Ni_C мала. Наименьшими значениями B_r характеризуются композиты, содержащие наночастицы Fe.

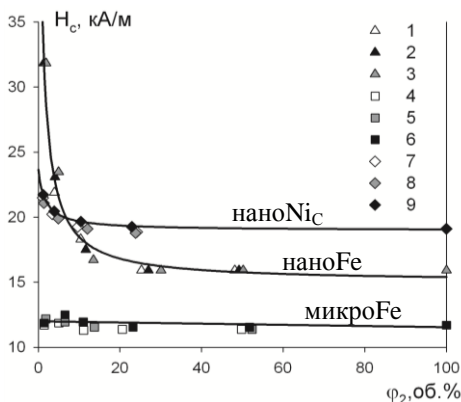


Рис. 4 Концентрационная зависимость коэрцитивной силы для композитов: 1-СКИ/наноFe; 2-СКН-18/наноFe; 3-ПХП/наноFe; 4-СКИ/микроFe; 5-ПХП/микроFe; 6-СКН-18/микроFe; 7-СКИ/наноNiC; 8-ПХП/наноNiC; 9- СКН-18/наноNiC.

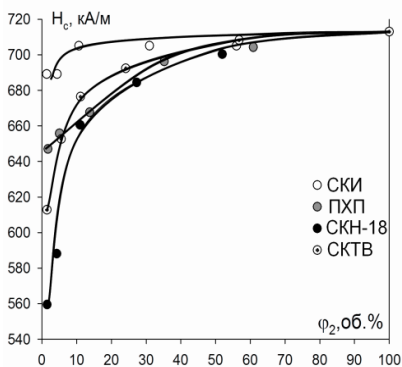


Рис. 6 Концентрационная зависимость коэрцитивной силы композитов, наполненных микрочастицами Nd-Fe-B

(рис. 6), лежит в пределах 570-713 кА/м и сильно увеличивается с ростом концентрации микрочастиц в композите. Для магнитотвердых композитов наблюдается отчетливое влияние природы полимерной матрицы на величину

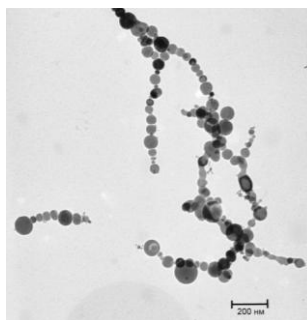


Рис. 5 Электронная микрофотография цепочечных агрегатов наноFe.

На рис. 4 приведена концентрационная зависимость коэрцитивной силы H_c магнитомягких композитов на основе микроFe, наноFe и наноNiC. Коэрцитивная сила композитов, содержащих микроFe, мала (12 кА/м) и не зависит от объемной доли наполнителя. В случае композитов, наполненных наноFe и наноNiC, коэрцитивная сила составляет 16-32 кА/м и уменьшается с увеличением доли порошка. Уменьшение величины H_c обусловлено наличием в композите цепочечных агрегатов наночастиц (рис. 5), которые при увеличении степени наполнения сближаются и начинают магнитостатически взаимодействовать между собой, эффективно уменьшая значение коэрцитивной силы материала.

В отличие от магнитомягких композитов коэрцитивная сила магнитотвердых композитов, наполненных микрочастицами Nd-Fe-B

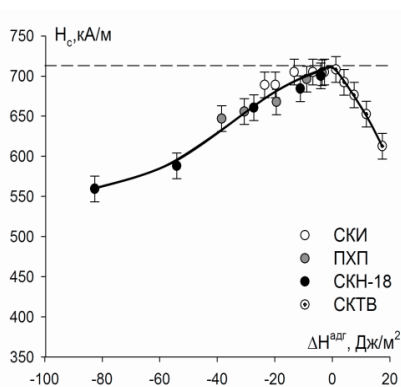


Рис. 7 Зависимость коэрцитивной силы от энтальпии адгезии для магнитотвердых композитов на основе Nd-Fe-B. Пунктирная линия – коэрцитивная сила чистого порошка Nd-Fe-B (713 кА/м)

механическим поворотом микрочастиц в полимерной матрице в процессе размагничивания.

В четвертой главе исследовано межфазное взаимодействие в композитах на основе стеклообразных акрилатных полимеров (ПБМА, БМК-1, БМК-5 и ПМАК), наполненных нано Ni_C . Концентрационные зависимости энтальпии межфазного взаимодействия в композитах представлены на рис. 8.

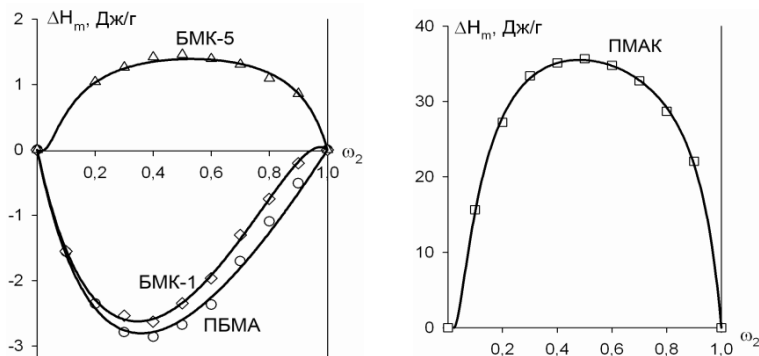


Рис. 8. Концентрационная зависимость энтальпии смешения для композитов на основе акрилатных полимеров, наполненных наночастицами Ni_C . Точки – экспериментальные данные, линии – интерполяция уравнениями (1) и (2).

коэрцитивной силы. Мы считаем, что оно обусловлено различиями в адгезионном взаимодействии в композитах.

На рис. 7 представлена зависимость коэрцитивной силы от энтальпии адгезии ($\Delta H^{\text{адг}}$) в композите. Максимальное значение коэрцитивной силы наблюдается при нулевом значении энтальпии адгезии. Снижение величины H_c при усилении и ослаблении адгезионного взаимодействия вызвано разными причинами. При усилении адгезионного взаимодействия (левая ветвь) снижение коэрцитивной силы обусловлено увеличением механических напряжений, которые создают граничные слои на поверхности микрочастиц Nd-Fe-B. При слабом адгезионном взаимодействии (правая ветвь) снижение связано с

Для композитов на основе ПБМА и БМК-1 зависимости лежат в области отрицательных значений энтальпии смешения, в то время как для композитов на основе БМК-5 и ПМАК были получены положительные значения ΔH_m . Для исследованных в работе акрилатных композитов энтальпия межфазного взаимодействия может быть описана уравнением, учитывающим стеклообразную природу полимерной матрицы [2]:

$$\Delta H_m = \Delta H_{\text{адг}}^{\infty} \frac{K(1-\omega_2)\omega_2 S_{\text{уд}}}{K(1-\omega_2) + S_{\text{уд}}\omega_2} - \frac{\varepsilon_{22}}{M_{\text{зв}}} \varphi_{\text{пол}} \gamma \exp\left(-\frac{(1-\omega_2)}{S_{\text{уд}}\omega_2 d_{\text{пол}} l_0}\right) \quad (2),$$

где ε_{22} – энергия когезии полимера, $M_{\text{зв}}$ – молекулярная масса звена полимера, $\varphi_{\text{пол}}$ – объемная доля полимера, $d_{\text{пол}}$ – плотность полимера, г/см³, l_0 , γ – параметры стеклообразной структуры: γ – максимальное увеличение доли пустот в граничном слое, l_0 – характерная толщина поверхностного адгезионного слоя.

Интерполяция экспериментальных зависимостей уравнением (2) позволила получить значения $\Delta H_{\text{адг}}^{\infty}$ и γ (таблица 2). Из табл. 2 видно, что параметр γ растет от 0 до $1,2 \cdot 10^{-2}$ в ряду ПБМА < БМК-1 < БМК-5 < ПМАК, что

Таблица 2

Значения μ (звена), $\Delta H_{\text{адг}}^{\infty}$ и γ для акрилатных полимеров

Матрица	μ (звена), Д	$\Delta H_{\text{адг}}^{\infty}$, Дж/м ²	γ
ПБМА	1,99	-2,01	0
БМК-1	1,99	-1,94	$4 \cdot 10^{-3}$
БМК-5	1,98	-1,85	$6 \cdot 10^{-3}$
ПМАК	1,91	-1,65	$1,2 \cdot 10^{-2}$

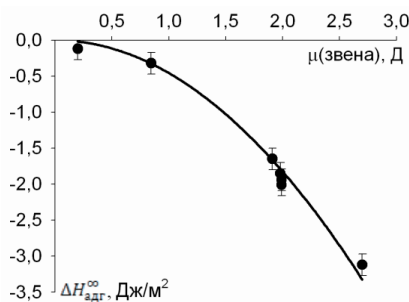


Рис. 9 Зависимости предельной энтальпии адгезии от дипольного момента звена макромолекулы.

свидетельствует об увеличении рыхлости граничных слоев в ряду указанных полимеров. Увеличение рыхлости композитов обусловлено увеличением доли –COOH групп в макромолекуле, которое приводит к росту температуры стеклования (T_g) полимерной матрицы и невозможности плотной упаковки макромолекул в граничных слоях.

Значения $\Delta H_{\text{адг}}^{\infty}$ для акрилатных полимеров (табл. 2) и для промышленных каучуков (табл. 1), наполненных наноNi₃, были соотнесены со значениями дипольных моментов звеньев. На рисунке 9 приведена зависимость $\Delta H_{\text{адг}}^{\infty}$ от дипольного момента звена макромолекулы μ , которая хорошо описывается уравнением:

$$\Delta H_{\text{адг}}^{\infty} = -0,45\mu^2.$$

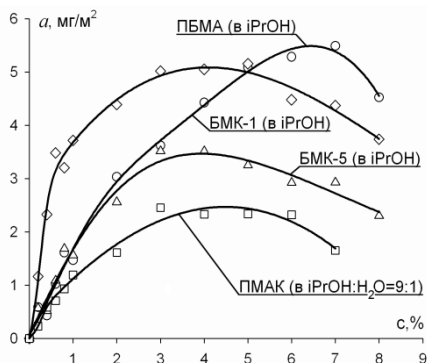


Рис. 10 Изотермы адсорбции акрилатных полимеров на поверхности наночастиц Ni_C при 298 К.

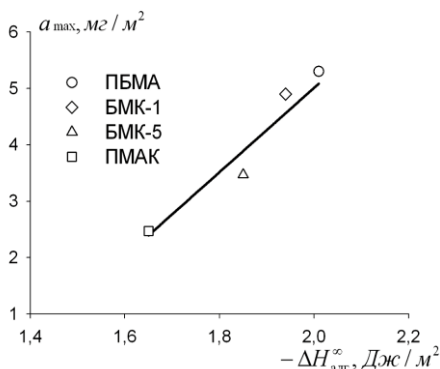


Рис. 11 Корреляционная зависимость значений максимальной адсорбции и предельной энтальпии адгезии.

Пропорциональность $\Delta H_{\text{адг}}^\infty$ квадрату дипольного момента звена позволяет сделать вывод о том, что неспецифические электростатические силы индукционного типа являются определяющими в адгезионном взаимодействии наночастиц Ni_C с полимерной матрицей независимо от её релаксационного состояния.

На рисунке 10 представлены изотермы адсорбции акрилатных полимеров из растворов на углеродной поверхности Ni_C при 298 К. Изотермы имеют аномальный вид, снижение величины адсорбции при увеличении концентрации связано с началом структурообразования в растворах [3].

На рисунке 11 представлена зависимость максимальной адсорбции a_{max} от величины $\Delta H_{\text{адг}}^\infty$ для акрилатных композитов, наполненных Ni_C . Видно, что усиление адгезионного взаимодействия между наночастицами Ni_C и полимером сопровождается увеличением его адсорбции из раствора.

На рис. 12 представлены зависимости энтальпии межфазного взаимодействия в магнитополимерных композитах,

полученных в постоянном магнитном поле напряженностью 150 кА/м и без него. Смещение $\Delta H_{\text{м}}$ в область меньших значений при степенях наполнения больше, чем 30 масс. % для композитов, полученных в магнитном поле, свидетельствует об усилении межфазного взаимодействия в магнитополимерных композитах под действием постоянного магнитного поля, в результате намагничивания наночастиц Ni_C и их притяжения друг к другу вдоль силовых линий. Под действием притягивающихся наночастиц адсорбционные слои на их поверхности начинают уплотняться, увеличивая число контактов сегментов макромолекул с поверхностью наночастиц. После

удаления растворителя структура композита, созданная в магнитном поле, закрепляется благодаря низкой подвижности макромолекул в блоке и остается неизменной, когда композит удаляют из магнитного поля.

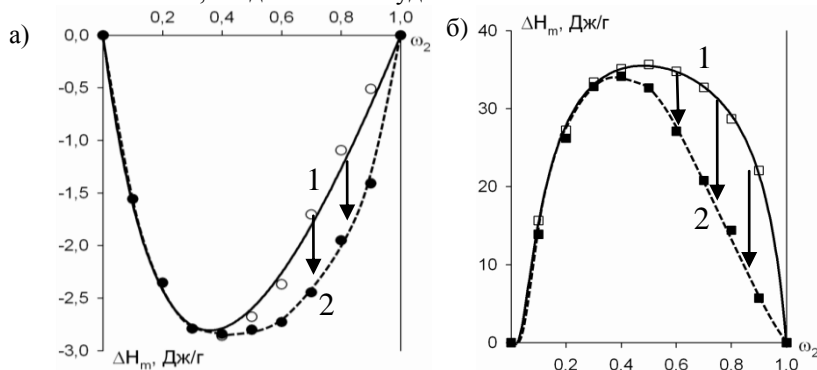


Рис. 12 Зависимость энтальпии межфазного взаимодействия от содержания наночастиц NiC для а) ПБМА; б) ПМАК. Кривая 1 – композит получен без магнитного поля, кривая 2 – композит получен в магнитном поле напряженностью 150 кА/м.

Для количественной оценки влияния магнитного поля на межфазное взаимодействие был введен безразмерный коэффициент усиления межфазного взаимодействия δ :

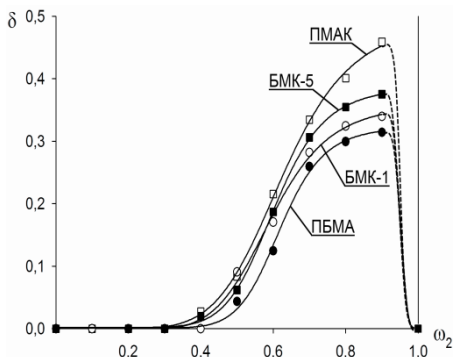


Рис. 13 Зависимость коэффициента δ от содержания наночастиц NiC для акрилатных композитов.

$$\delta = \frac{|\Delta H_m^{МП} - \Delta H_m^0|}{\Delta H_m^0 \max},$$

где $\Delta H_m^{МП}$ – значение энтальпии смешения для композитов, полученных в магнитном поле, ΔH_m^0 – значение энтальпии смешения для композитов, полученных без экспозиции в магнитном поле, $\Delta H_m^0 \max$ – максимальное по абсолютной величине значение энтальпии смешения для композитов, полученных без магнитного поля.

На рис. 13 приведена зависимость коэффициента δ от степени наполнения. Коэффициент усиления δ начинает возрастать только при степенях наполнения больших 30 масс. %, так как до этого доля граничных слоев в композите мала и их уплотнение не существенно сказывается на межфазном взаимодействии. При предельных степенях

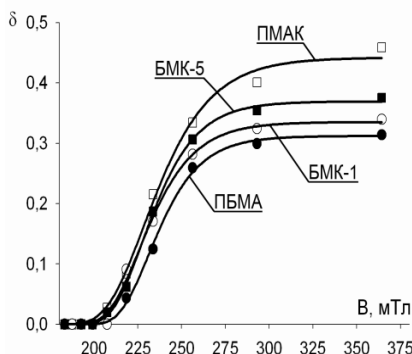


Рис. 14 Зависимость коэффициента δ от магнитной индукции композитов В акрилатных композитов.

δ достигают насыщения, что соответствует максимально возможному уплотнению граничных слоев. Величина предельного коэффициента усиления возрастает в ряду ПБМА < БМК-1 < БМК-5 < ПМАК с увеличением температуры стеклования полимерной матрицы и уменьшением её кинетической гибкости. Более кинетически жесткие полимеры образуют более разрыхленные граничные слои в композите, которые в большей степени могут быть уплотнены под действием магнитного поля.

В пятой главе разработан способ модификации наночастиц Fe путем помещения наночастиц с активной поверхностью сразу после их получения методом ЭВП в жидкую модифицирующую среду. Показано, что при помещении наночастиц железа с активной

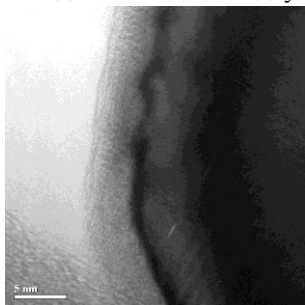


Рис. 15 Электронная микрофотография слоя модификатора на поверхности наночастиц Fe_{OK} .

наполнения резкое падение δ связано с истончением граничных слоев вследствие уменьшения концентрации полимера.

На рис. 14 представлены зависимости коэффициента усиления межфазного взаимодействия δ от магнитной индукции композитов В в поле напряженностью 150 кА/м. Из рис. 14 видно, что при величине индукции меньше, чем 200 мТл усиления межфазного взаимодействия не наблюдается, так как намагниченности наночастиц не хватает для преодоления упругости граничных слоев. При достижении величины индукции 320 мТл, значения

усиления межфазного взаимодействия не наблюдается, так как намагниченности наночастиц не хватает для преодоления упругости граничных слоев. При достижении величины индукции 320 мТл, значения δ достигают насыщения, что соответствует максимально возможному уплотнению граничных слоев. Величина предельного коэффициента усиления возрастает в ряду ПБМА < БМК-1 < БМК-5 < ПМАК с увеличением температуры стеклования полимерной матрицы и уменьшением её кинетической гибкости. Более кинетически жесткие полимеры образуют более разрыхленные граничные слои в композите, которые в большей степени могут быть уплотнены под действием магнитного поля.

В пятой главе разработан способ модификации наночастиц Fe путем помещения наночастиц с активной поверхностью сразу после их получения методом ЭВП в жидкую модифицирующую среду. Показано, что при помещении наночастиц железа с активной поверхностью в толуол (Fe_T) на поверхности образуется аморфизированный углеродный слой. В среде гексана (Fe_T) наночастицы Fe сохраняют практически неокисленную металлическую поверхность, а обработка активной поверхности наночастиц Fe хлороформом ($Fe_{Хл}$) приводит к изменению химической природы нанопорошка в результате образования рокунита $FeCl_2 \cdot 2H_2O$. Если в качестве модифицирующих сред используются растворы изопренового каучука ($Fe_{ски}$), полистирола ($Fe_{ПС}$) или олеиновой кислоты (Fe_{OK}), то на активной поверхности наночастиц Fe образуются полимерные слои толщиной 3-6 нм (рис. 15).

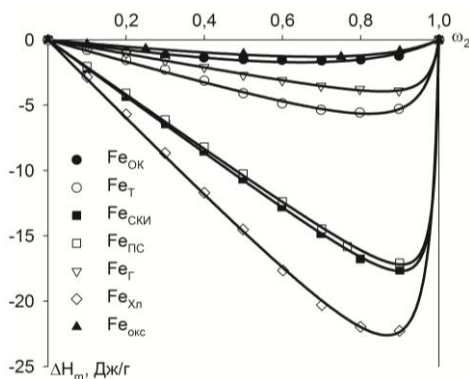


Рис. 16 Зависимость энтальпии смешения от степени наполнения для композитов на основе СКИ. Точки – экспериментальные данные, линии – интерполяция уравнением (1).

значения предельной энтальпии адгезии к матрице СКИ наночастицы Fe можно выстроить в ряд $Fe_{окс} < Fe_{ок} < Fe_{г} < Fe_{т} < Fe_{хл} < Fe_{пс} < Fe_{ски}$, который обусловлен природой поверхности модифицированных частиц. Наименьшие значения $\Delta H_{адг}^{\infty}$ получены для наночастиц, покрытых оксидной пленкой, что связано с большим различием в природе взаимодействующих фаз: поверхность данных наночастиц гидрофильна, а каучук гидрофобен. Наночастицы, покрытые полимерным модификаторами обладают

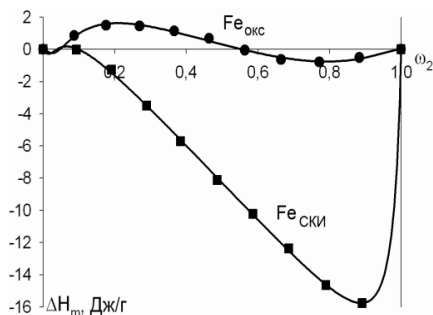


Рис. 17 Зависимость энтальпии смешения от степени наполнения для композитов на основе ПС. Точки – экспериментальные данные, линии – интерполяция уравнением (2).

Для исследования влияния модификации поверхности на адгезионное взаимодействие были получены концентрационные зависимости энтальпии смешения композитов на основе СКИ от степени наполнения (рис. 16).

Значения энтальпии адгезии в насыщенном адгезионном слое $\Delta H_{адг}^{\infty}$, рассчитанные интерполяцией по уравнению (1), показывают, что модификация поверхности наночастиц Fe позволяет усилить адгезионное взаимодействие в композитах на основе изопренового каучука в 1,5-9 раз.

По увеличению абсолютного значения предельной энтальпии адгезии к матрице СКИ наночастицы Fe можно выстроить в ряд $Fe_{окс} < Fe_{ок} < Fe_{г} < Fe_{т} < Fe_{хл} < Fe_{пс} < Fe_{ски}$, который обусловлен природой поверхности модифицированных частиц. Наименьшие значения $\Delta H_{адг}^{\infty}$ получены для наночастиц, покрытых оксидной пленкой, что связано с большим различием в природе взаимодействующих фаз: поверхность данных наночастиц гидрофильна, а каучук гидрофобен. Наночастицы, покрытые полимерным модификаторами обладают наибольшей адгезией к изопреновому каучуку, так как их поверхность олеофильна и имеет большое число макромолекулярных хвостов и петель, образованных необратимо адсорбированными макромолекулами, которые эффективно увеличивают число адгезионных контактов с полимерной матрицей.

Использование наночастиц железа, покрытых изопреновым каучуком, в качестве наполнителя для ПС, позволило значительно улучшить межфазное взаимодействие в данных стеклообразных композитах (рис. 17) и увеличить их прочность

по сравнению с композитами, наполненными наноFe с пассивирующей оксидной пленкой (рис. 18).

Зависимости энтальпии смешения от степени наполнения для

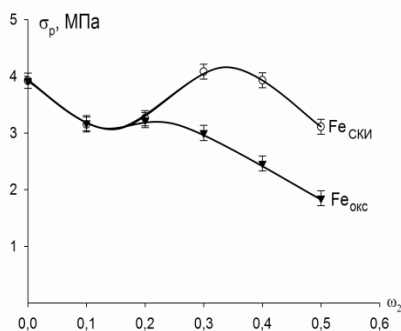


Рис. 18 Концентрационная зависимость прочности композитов на основе ПС

компози́тов на основе ПС были интерполированы уравнением (2) для расчета параметров межфазного взаимодействия (табл. 3).

Из таблицы 3 видно, что модификация поверхности наночастиц железа способствует усилению адгезии в композитах и росту толщины адсорбционных слоев более чем в два раза, при этом рыхлость граничных слоев композитов уменьшается на одну треть. Все это в совокупности приводит к увеличению прочности композитов, наполненных модифицированными наночастицами.

Таблица 3.

Параметры межфазного взаимодействия и прочность при разрыве при степени наполнения 50 масс. % для композитов на основе полистирола.

Наполнитель	$\Delta H_{\text{адг}}^{\infty}$, Дж/м ²	γ	l_0 , нм	σ_r , МПа
Fe _{СКИ}	-3,09	$2,1 \cdot 10^{-2}$	2143	3,11
Fe _{окс}	-1,34	$3,2 \cdot 10^{-2}$	968	1,85

Влияние модификации на магнитные свойства композитов проявляется через толщину модифицирующей оболочки. Увеличение толщины диамагнитной оболочки приводит к уменьшению величины относительного понижения коэрцитивной силы композитов $\Delta H_c/H_c^0$, где H_c^0 – коэрцитивная сила модифицированного нанопорошка Fe, ΔH_c – разность между значением H_c композита при наполнении 10 масс. % и значением H_c^0 . Мы предполагаем, что чем толще диамагнитная оболочка на поверхности наночастиц, тем короче цепочечные агрегаты, которые образуют наночастицы в композите и тем меньше относительное понижение коэрцитивной силы $\Delta H_c/H_c^0$. При этом коэрцитивная сила самих нанопорошков от толщины оболочки не зависит и практически не изменяется при модификации поверхности.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что диеновые каучуки СКИ, ПХП, СКН-18 и акрилатные полимеры ПБМА, БМК-1, БМК-5, ПМАК характеризуются экзотермическим адгезионным взаимодействием с изученными магнитными наполнителями. Установлено, что независимо от релаксационного состояния полимера

величина его предельной энтальпии адгезии к углеродной поверхности наночастиц Ni_C пропорциональна квадрату дипольного момента звена, что говорит об определяющем вкладе Ван-дер-Ваальсовых сил индукционного типа в адгезионное взаимодействие.

2. Показано, что кремнийорганический каучук СКТВ в отличие от всех изученных полимерных матриц, не обладает адгезией к частицам магнитного наполнителя, в результате чего образование композита характеризуется положительными значениями энтальпии межфазного взаимодействия, вследствие чего композиты на основе СКТВ даже при относительно больших степенях наполнения обладают высокими значениями коэффициента удлинения $\varepsilon_p/\varepsilon_{0p}$, а модуль упругости композитов близок к модулю упругости ненаполненного полимера.

3. Остаточная магнитная индукция композитов не зависит от взаимодействия на границе полимер/наполнитель. Коэрцитивная сила магнитотвердых композитов на основе Nd-Fe-B максимальна при нулевом значении энтальпии адгезии и уменьшается как при улучшении адгезионного взаимодействия, так и при его ухудшении. Коэрцитивная сила магнитомягких композитов не зависит от интенсивности адгезионного взаимодействия и уменьшается при увеличении содержания наполнителя.

4. Показано, что увеличение отрицательных значений предельной энтальпии адгезии в композитах на основе акрилатной матрицы и наночастиц Ni_C сопровождается ростом значений максимальной адсорбции акрилатных полимеров из раствора на углеродной поверхности наночастиц Ni_C .

5. Впервые установлено, что получение композитов на основе акрилатных полимерных матриц, наполненных наночастицами Ni_C , в постоянном магнитном поле напряженностью 150 кА/м приводит к усилению межфазного взаимодействия в области концентрации наполнителя 40÷90 масс. %. Показано, что эффект улучшения межфазного взаимодействия достигается при создании в магнитополимерных композитах магнитной индукции величиной 200 мТл и более. Установлено, что улучшение межфазного взаимодействия в композите под влиянием магнитного поля наиболее выражено для матриц с пониженной кинетической гибкостью.

6. Разработан способ модификации наночастиц Fe путем помещения наночастиц с активной поверхностью сразу после их получения методом ЭВП в жидкую модифицирующую среду. Доказано, что модификация активной поверхности наночастиц Fe позволяет улучшить их адгезионное взаимодействие с эластической и стеклообразной матрицей в 1,5-9 раз. Показано, что наиболее эффективными модификаторами поверхности наночастиц Fe являются полистирол и изопреновый каучук. Установлено, что использование в качестве наполнителя модифицированных наночастиц железа позволяет увеличить прочность композитов на основе полистирола на 70% при степенях наполнения 30÷50 масс. %.

7. На основе высоконаполненных эластичных композитов совместно с кафедрой магнетизма и магнитных наноматериалов УрФУ был получен листовой двухслойный эластичный материал на основе нитрильного каучука СКН-18, который при многополюсном намагничивании имеет силу отрыва от примагничиваемой поверхности равную $0,3 \div 0,4 \text{ кг/см}^2$ при толщине листа $1,5 \div 2 \text{ мм}$.

Список цитированной литературы

1. Kotov, Yu.A. Electric explosion of wires as a method for preparation of nanopowders / Yu.A. Kotov // J. Nanoparticle Research. – 2003. – V. 5. – № 5-6. – P.539-550.
2. Сафронов, А.П. Влияние межфазной адгезии и неравновесной стеклообразной структуры полимера на энтальпию смешения наполненных композитов на основе полистирола / А.П. Сафронов, А.С. Истомина, Т.В. Терзиян, Ю.И. Полякова, И.В. Бекетов // Высокомолек. соед. А. – 2012. – Т. 54. – № 3. – С. 411–421.
3. Липатов, Ю.С. Межфазные явления в полимерах / Ю.С. Липатов. – Киев: Наук. Думка, 1980. – 260 с.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов

- 1.Петров А.В., Сафронов А.П., Терзиян Т.В., Бекетов И.В., Кудреватых Н.В. Влияние межфазного взаимодействия магнитных частиц наполнителя и полимерной матрицы на магнитные и механические свойства магнитоэластов // Перспективные материалы.-2010.-№5.-С.63-73.
- 2.Сафронов А.П., Петров А.В., Багазеев А.В., Демина Т.М., Бекетов И.В. Модификация активной поверхности нанопорошков металлического железа, получаемых методом электрического взрыва проволоки // Российские нанотехнологии.-2012.-Т.7.-№3-4.- С. 47-52.
- 3.Петров А.В., Сафронов А.П., Терзиян Т.В., Бекетов И.В. Влияние природы полимерной матрицы на энтальпию адгезионного взаимодействия в композитах, наполненных наночастицами никеля //Высокомолекулярные соединения.-2012.-Т.54.-№ 11.- С.840-848.

Другие публикации:

- 4.Petrov A.V., Safronov A.P., Terzian T.V. Preparation of magnetoelastic composites based on Nd-Fe-B alloy, and measurement of the enthalpy of interphase interaction // Program and abstract book of 4th Saint-Petersburg young scientists conference «Modern problems of polymer science». Saint-Petersburg. – 2008. – P. 69.
- 5.Петров А.В., Сафронов А.П., Терзиян Т.В. Исследование влияния межфазного взаимодействия на механические свойства магнитоэластов на основе сплава Nd-Fe-B // Тезисы докладов XVIII Российской молодежной

научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург. – 2008. – С. 182.

6. Петров А.В., Сафронов А.П., Терзиян Т.В. Получение и исследование свойств магнитных микро- и нанокомпозиций // Тезисы докладов XIX Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург. – 2009. – С. 135-136.

7. Петров А.В., Сафронов А.П., Терзиян Т.В. Получение магнитоэластов на основе сплава Nd-Fe-B и изучение влияния межфазного взаимодействия на их магнитные свойства // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение. Вып. 15, Тверь.–2009. –С.146-151.

8. Petrov A.V., Safronov A.P., Terzian T.V. Preparation and properties of magnetic composites based on Nd-Fe-Co-B microparticles and Fe nanoparticles // Program and abstract book of 5th Saint-Petersburg young scientists conference «Modern problems of polymer science», Saint-Petersburg. – 2009. P. 56.

9. Петров А.В., Сафронов А.П., Терзиян Т.В., Галяс А.Г. Взаимосвязь межфазного взаимодействия со свойствами магнитотвердых и магнитомягких полимерных композиций на основе промышленных каучуков // Тезисы докладов XX Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург. – 2010. – С. 374-375.

10. Мотыхляев А.А., Петров А.В., Сафронов А.П., Терзиян Т.В. Получение и исследование свойств магнитомягких полимерных композиций, содержащих наночастицы никеля // Тезисы докладов XX Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург. – 2010. – С. 385.

11. Петров А.В., Сафронов А.П. Полимерные композиционные наноматериалы на основе наноструктурированных и наноразмерных магнитных наполнителей // Всероссийский конкурс научно-исследовательских работ студентов в области нанотехнологий и наноматериалов. Сборник студенческих научных работ. НИЯУ МИФИ. – 2010. – С. 289-294.

12. Петров А.В., Сафронов А.П., Терзиян Т.В. Взаимосвязь межфазного взаимодействия с магнитными и механическими свойствами магнитополимерных композиций на основе промышленных каучуков // Тезисы докладов XVII Зимней школы по механике сплошных сред, Пермь. – 2011. –С. 254.

13. Петров А.В., Сафронов А.П., Терзиян Т.В. Исследование процессов формирования пограничных слоёв на поверхности металлических наночастиц Ni-C // Тезисы докладов XXI Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург. – 2011. – С. 449-450.

14. Петров А.В., Сафронов А.П., Терзиян Т.В. Влияние адсорбции на межфазное взаимодействие в магнитополимерных нанокompозитах на основе акрилатных полимеров // Сборник материалов молодежной конференции «Международный год химии», Казань. – 2011. – С. 210-211.
15. Петров А.В., Сафронов А.П., Терзиян Т.В. Влияние природы полимера на термодинамику его взаимодействия с наночастицами никеля, покрытыми углеродом // Сборник докладов 7-ой Санкт-Петербургской конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах», Санкт-Петербург. – 2011. – с.75.
16. Петров А.В., Мотыхляев А.А., Сафронов А.П., Терзиян Т.В. Влияние дисперсности частиц железа на межфазное взаимодействие в полимерных композитах // Сборник научных трудов SWorld. Материалы международной научно-практической конференции «Современные проблемы и пути их решения в науке, транспорте, производстве и образовании 2011», Одесса: Черноморье. – 2011. – Вып. 4. – Т. 38. – С. 33-36.
17. Петров А.В., Сафронов А.П., Мотыхляев А.А., Терзиян Т.В. Исследование адгезионного взаимодействия в полимерных композитах, наполненных микро- и наночастицами железа // Материалы международной конференции «Исследование материалов с использованием методов термического анализа, калориметрии и сорбции газа», Санкт-Петербург. – 2012. С. 101-104.
18. Петров А.В., Сафронов А.П., Терзиян Т.В. Влияние магнитного поля на термодинамику межфазного взаимодействия акрилатных полимеров с наночастицами Ni(C) // Тезисы докладов XXII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург. – 2012. – С. 38-39.
19. Петров А.В., Сафронов А.П., Терзиян Т.В. Исследование адсорбции акрилатных гомо- и сополимеров на поверхности наночастиц никеля // Тезисы докладов VI Всероссийской конференции студентов и аспирантов с международным участием «Менделеев 2012», Санкт-Петербург. – 2012. – С. 464-465.
20. Петров А.В., Сафронов А.П., Терзиян Т.В. Исследование влияния магнитного поля на межфазное взаимодействие в композитах, наполненных наночастицами Ni(C) // Тезисы докладов всероссийской конференции «Современные проблемы химической науки и образования», Чебоксары. – 2012. – С. 68.
21. Kudrevatykh N.V., Safronov A.P., Petrov A.V., Andreev S.V. Maslov A.N. Volegov A.S. Mayura K.S. Maslennikov V.G. Magnetic elastomers based on nanostructural RE-3d-metal-boron and iron powder fillers with improved attraction force to ferromagnetic bodies // Journal of international scientific publications: Materials, Methods & Technologies. –2012. –V.6(2). – P.98-114.

22. Петров А.В., Сафронов А.П., Терзиян Т.В. Модификация поверхности наночастиц железа как способ улучшения адгезионного взаимодействия в магнитополимерных нанокомпозитах // Тезисы докладов первой интернет конференции «Грани науки», Казань. – 2012. – С. 186-187.